

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3024901 A1

⑯ Int. Cl. 3:
A01N43/40
C 07 D 211/40

DE 3024901 A1

⑯ Aktenzeichen: P 30 24 901.5
⑯ Anmeldetag: 1. 7. 80.
⑯ Offenlegungstag: 28. 1. 82

Offenlegungsschrift

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Berg, Dieter, Dr.; Junge, Bodo, Dr., 5600 Wuppertal, DE;
Stoltefuß, Jürgen, Ing.(grad.), 5657 Haan, DE; Schmidt,
Robert-Rudolf, Dr., 5000 Köln, DE-

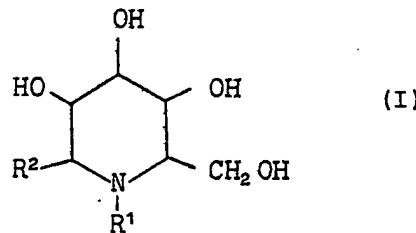
⑯ Herbizide Mittel auf Basis von Piperidin-Derivaten

DE 3024901 A1

Patentansprüche

1) Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 2-Hydroxymethyl-3,4,5-tri-hydroxy-piperidin-Derivat der allgemeinen Formel

5



in welcher

10

R^1 für Alkyl mit mehr als 4 Kohlenstoff-
atomen, Alkenyl, Alkadienyl, Alkinyl,
Hydroxyalkyl und die Gruppierung $-X-R^3$
steht, wobei

X für Alkylen oder Alkenylen steht und

15

R^3 für gegebenenfalls substituiertes Aryl,
gegebenenfalls substituiertes Aryloxy,
gegebenenfalls substituiertes Arylmethyl-
capto, gegebenenfalls substituiertes
Pyridyl, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkyl-
thio, Amino, Hydroxycarbonyl, gegebenenfalls
substituiertes Cycloalkyl und gegebenenfalls
substituiertes Cycloalkenyl steht,

- 28 -

3024901

¹ auch für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wenn R² für einen anderen Rest als Wasserstoff steht,

5 R² für Wasserstoff, Cyano, Hydroxy, Hydroxymethyl, Hydroxysulfonyl, Aminomethyl, Alkylaminomethyl, Hydroxycarbonyl, Alkoxy carbonyl sowie die Gruppierungen -CO-NH-R⁴, -CH₂-NH-CO-R⁵, -CH₂-NH-SO₂-R⁵, 10 -CH₂-NH-CO(S)-NH-R⁵ und -CH₂-NH-CO-OR⁵ steht, wobei

15 R⁴ für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

R⁵ für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, Cyanalkyl, Aminoalkyl oder Halogenalkyl steht.

20 2) Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin-Derivate gemäß Formel (I) in Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

3) Verwendung von 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin-Derivaten gemäß Formel (I) in Anspruch 1 zur Bekämpfung von Unkraut.

- 29 -
3

3024901

4) Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln,
dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Hydromethyl-
3,4,5-trihydroxy-piperidin-Derivate gemäß Formel
(I) in Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder
5 oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Le A 20 440

130064/0218

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT - 4 - 5090 Leverkusen-Bayerwerk.
Zentrabereich
Patente Marken und Lizenzen Bi-Klu/c
IIa

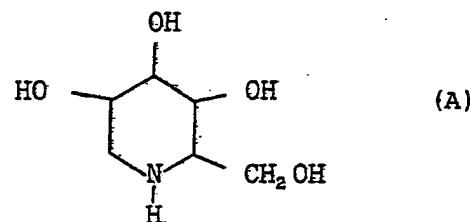
3024901.

Herbizide Mittel auf Basis von Piperidin-Derivaten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von weitgehend bekannten 1- und/oder 6-substituierten 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin-Derivaten (=N- und/oder 1-substituierten 1-Desoxy-nojirimycin-

5 Derivaten) als Herbizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß das pharmakologisch wirksame 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin (=1-Desoxy-nojirimycin) der Formel



10 (vgl. DE-OS 26 56 602) auch eine herbizide Wirkung aufweist (vgl. Veröff. JP-Patentanmeldung Nr. 55-7224). Das 1-Desoxy-nojirimycin ist jedoch nur ein verhältnismäßig schwaches Herbizid, das insbesondere gegen bestimmte wichtige Unkräuter keine befriedigende Wirkung zeigt.

Es ist außerdem bekannt, daß bestimmte weitere 3,4,5-Trihydroxy-piperidin-Derivate als Arzneimittel verwendet werden können (vgl. DE-OS 27 58 025; veröff. EP-Patentanmeldung Nr. 0 000 947). Eine herbizide Wirksamkeit dieser Verbindungen ist jedoch nicht beschrieben.

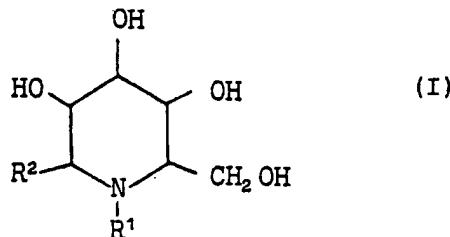
Le A 20 440

130064/0218

- 5 -

3024901

Es wurde nun gefunden, daß die 2-Hydroxymethyl- 3,4,5-trihydroxy-piperdin-Derivate der allgemeinen Formel



in welcher

5 R^1 für Alkyl mit mehr als 4 Kohlenstoff-
 atomen, Alkenyl, Alkadienyl, Alkinyl,
 Hydroxyalkyl und die Gruppierung $-X-R^3$
 steht, wobei

X für Alkylen oder Alkenylen steht und

10 R^3 für gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 gegebenenfalls substituiertes Aryloxy,
 gegebenenfalls substituiertes Arylmer-
 capto, gegebenenfalls substituiertes
 Pyridyl, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkyl-
 thio, Amino, Hydroxycarbonyl, gege-
 benenfalls substituiertes Cycloalkyl
 und gegebenenfalls substituiertes
 Cycloalkenyl steht,

15 R^1 auch für Wasserstoff oder Alkyl mit 1
 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wenn R^2
 für einen anderen Rest als Wasserstoff
 steht,

Le A 20 440

130064/0213

R² für Wasserstoff, Cyano, Hydroxy, Hydroxymethyl, Hydroxysulfonyl, Aminomethyl, Alkylaminomethyl, Hydroxycarbonyl, Alkoxycarbonyl sowie die Gruppierungen
5 -CO-NH-R⁴, -CH₂-NH-CO-R⁵, -CH₂-NH-SO₂-R⁵, -CH₂-NH-CO(S)-NH-R⁵ und -CH₂-NH-CO-OR⁵ steht, wobei

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht, und

10 R⁵ für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, Cyanalkyl, Aminoalkyl oder Halogenalkyl steht,

gute herbizide Eigenschaften aufweisen.

15 Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls als geometrische und/oder optische Isomeren vorliegen. Die vorliegende Erfindung umfaßt sowohl die einzelnen Isomeren als auch die Isomerengemische.

Überraschenderweise zeigen die erfundungsgemäß verwendbaren 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin-Derivate der Formel (I) eine erheblich höhere herbizide Wirkung als das aus dem Stand der Technik bekannte 1-Desoxy-nojirimycin, welches chemisch und wirkungsmäßig die nächstliegende Verbindung ist. Die erfundungsgemäße Verwendung der Stoffe der Formel (I) stellt somit 20 eine Bereicherung der Technik dar.

25

Le A 20 440

130064/0218

ORIGINAL INSPECTED

Die erfindungsgemäß verwendbaren 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel steht \underline{R}^1 vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl 5 mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkadienyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 10 1 bis 3 Hydroxygruppen, sowie für die Gruppierung $-\underline{X}-\underline{R}^3$. \underline{R}^1 steht außerdem auch vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wenn \underline{R}^2 für einen anderen Rest als Wasserstoff steht.

\underline{X} steht vorzugsweise für eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen 15 oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylenkette mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen.

\underline{R}^3 steht vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy und Arylmercapto mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten vorzugsweise genannt seien: Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy, Alkylthio und Alkylsulfonyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Cyano, Nitro, 25 Amino, Alkylamino, Dialkylamino und Alkylcarbonylamino mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest, Hydroxycarbonyl (-COOH), Alkoxy carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, sowie gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenyl, Phenoxy und 30 Benzyl.

R³ steht weiterhin vorzugsweise für gegebenenfalls durch Halogen und Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen substituiertes Pyridyl, für Alkoxy, Alkoxy-alkoxy und Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil,
5 Amino, Hydroxycarbonyl, Aloxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie für gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl und Cycloalkenyl mit jeweils 5 bis 7 Kohlenstoffatomen.

10 R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, Cyano, Hydroxy, Hydroxymethyl, Hydroxysulfonyl, Hydroxycarbonyl, Aminomethyl, Alkylaminomethyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Aloxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sowie die Gruppierungen -CO-NH-R⁴,
15 -CH₂-NH-CO-R⁵, -CH₂-NH-SO₂-R⁵, -CH₂-NH-CO(S)-NH-R⁵ und -CH₂-NH-CO-OR⁵.

20 R⁴ steht vorzugsweise für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sowie für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Arylsubstituenten vorzugsweise die bereits oben bei der Definition des Restes R³ genannten Substituenten infrage kommen.

25 R⁵ steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyanalkyl und Aminoalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff- und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, sowie für gegebenenfalls substituiertes Aryl und Aralkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im

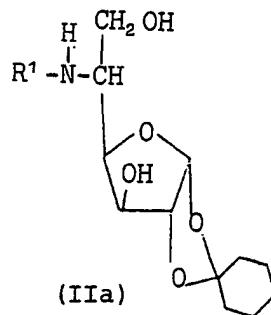
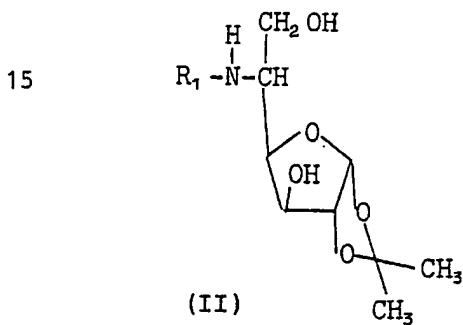
- g -

3024901

Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise die bereits oben bei der Definition des Restes R^3 genannten Substituenten infrage kommen.

Unter Halogen ist vorzugsweise jeweils Chlor und
5 Fluor zu verstehen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe sind teilweise bekannt (vgl. EP 0 000 947), teilweise sind sie Gegenstand von eigenen älteren Patentanmeldungen (vgl. die deutschen Patentanmeldungen 10 P 29 25 943.6 und P 30 07 078.1). Die Verbindungen der Formel (I) können nach den dort angegebenen Verfahren hergestellt werden. So werden Verbindungen der Formel (I) mit $R^2=OH$ erhalten, indem man in Verbindungen der Formeln (II) oder (IIA)



durch vorsichtige Säurehydrolyse die Isopropyliden- oder Cyclohexylidenschutzgruppen entfernt, wobei es gegebenenfalls zweckmäßig ist, die durch Ringerweiterung gebildeten Verbindungen der Formel (I) mit $R^2 = OH$ in der Form von Addukten der schwefligen Säure oder der Blausäure abzufangen ($R^2 = -OSO_2H$ oder

Le A 20 440

130064/0218

- 10 -

3024901

CN). Aus den Bisulfitadditionsprodukten (d.h. sauren Schwefligsäureestern) werden die Verbindungen der Formel (I) mit $R^2 = OH$ durch Behandlung mit Basen, vorzugsweise Erdalkalihydroxiden wie $Ca(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$, insbesondere aber $Ba(OH)_2$, in Freiheit gesetzt. Durch Umsetzung mit Wasserstoff-Donor-Reduktionsmitteln, wie beispielsweise $NaBH_4$, werden aus den Verbindungen der Formeln (I) mit $R^2=OH$ die Verbindungen der Formel (I) mit $R^2=H$ gewonnen.

10 Bestimmte Verbindungen der Formel (I) können auch erhalten werden, wenn man die Verbindungen der Formel (I) mit $R^2=OH$ in an sich bekannter Weise mit Blausäure zu Verbindungen der Formel (I) mit $R^2=CN$ umsetzt und gegebenenfalls aus diesen durch katalytische Hydrierung der Nitrilgruppe Verbindungen mit $R^2= -CH_2NH_2$ herstellt, und die Aminogruppe gegebenenfalls in an sich bekannter Weise zu Verbindungen, bei denen $R^2= -CH_2-NH-CO-R^5$ oder Alkylamino ist, acyliert, sulfonyliert, alkyliert, bzw. mit Chlor-

15 20 kohlensäureestern, Isocyanaten oder Senfölen derivatisiert.

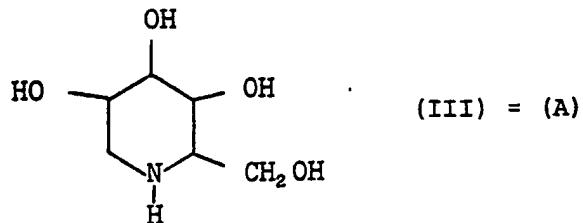
Die Verbindungen der Formel (I), bei denen $R^2= -COOH$ ist, werden erhalten, indem man Verbindungen der Formel (I) mit $R^2= -CN$ in an sich bekannter Weise hydrolysiert. Aus den so erhaltenen Carbonsäuren lassen sich in an sich bekannter Weise Verbindungen der Formel (I) mit $R^2= -COOAlkyl$ durch Umsetzung mit entsprechenden Alkoholen, Verbindungen der Formel (I) mit $R^2= -CONHR^4$ durch Aminolyse der Ester mit Aminen 30 der allgemeinen Formel R^4-NH_2 erhalten.

- 11 -

- 8 -

3024901

N-substituierte Verbindungen der Formel (I) mit
 $R^2=H$ werden auch erhalten, wenn man die Verbindung
der Formel (III), d.h. 1-Desoxy-nojirimycin,



5 entweder mit Aldehyden der Formel



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

10 in Gegenwart eines Wasserstoff-Donor-Reduktionsmittels
umsetzt, oder

mit reaktiven Alkylierungsmitteln der Formel



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

15 Z für Halogen oder die $-OSO_3$ -Gruppe steht,

in üblicher Weise umsetzt. Anstelle der Verbindungen

Le A 20 440

130064/0218

- 12 -

3024901

der Formel (V) können auch andere reaktive Alkylierungsmittel, wie z.B. Ethylenoxid, verwendet werden.

Weitere Einzelheiten zu den verschiedenen Verfahrensweisen können der Veröff. EP-Patentanmeldung Nr.

5 0 000 947 sowie den nachfolgenden Herstellungsbeispielen entnommen werden.

Die Ausgangsprodukte der Formeln (II), (IIa), (III), (IV) und (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie, bzw. sind sie und ihre Herstellung 10 in der EP-Patentanmeldung Nr. 0 000 947 beschrieben.

Le A 20 440

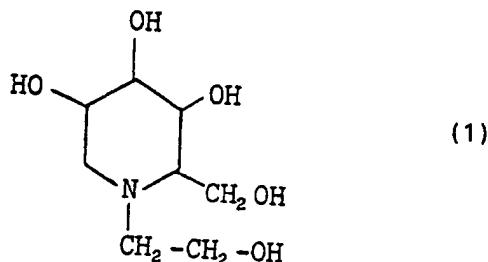
130064/0218

- 10-13-

3024901

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1



90,0 g 1-Desoxynojirimycin (A) wurden in 450 ml H₂O
5 gelöst und bei 5°C mit CO₂ gesättigt. Die Mischung wurde 20 Stunden bei 20°C gerührt, dann auf 5°C gekühlt und nochmals mit CO₂ gesättigt. 27,97 g Ethylenoxid wurden flüssig abgewogen und in einem Guß hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei 5°C bis
10 10°C gerührt, dann innerhalb von 30 Minuten auf 50°C erhitzt und 6 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach weiterem 20-stündigem Rühren bei 20°C wurde aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand wurde mit 2-Methoxyethanol zum
15 Sieden erhitzt und mit Aktivkohle geklärt. Man ließ das Produkt bei 20°C auskristallisieren. Es wurde abgesaugt, mit 2-Methoxyethanol, dann mit Ethanol nachgewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen 84,2 g N-(β-Hydroxyethyl)-1-desoxynojirimycin mit
20 einem Schmelzpunkt von 144-145,5°C wurden aus 90%igem Ethanol umkristallisiert. Ausbeute an N-(β-Hydroxyethyl)-1-desoxynojirimycin (1): 78,3 g mit einem Schmelzpunkt von 147-149°C.

Le A 20 440

130064/0218

ORIGINAL INSPECTED

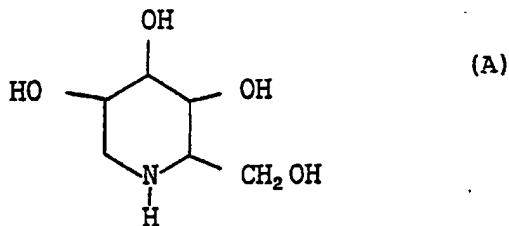
- 11 -

14-
3024901

Die Verbindung (1) kann auch als 1-(β -Hydroxyethyl)-2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin bezeichnet werden.

Herstellung des Ausgangsproduktes

5



10

15

Eine Lösung von 2 g 5-Amino-5-desoxy-1,2-isopropyliden-d-D-glucofuranose in 8 ml 2 n Salzsäure wird 24 Stunden gerührt. Es wird mit 5 ml Wasser verdünnt und nach Zugebung von 0,69 g Triethylamin und 0,3 g Raney-Nickel 5 Stunden bei 3,5 bar hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingeengt und noch zweimal jeweils nach Zusatz von wenig Ethanol eingeengt, wobei Kristallisation eintritt. Die Kristalle werden mit Ethanol verrührt, abgesaugt und gut mit Ethanol gewaschen. Man erhält 1,45 g (79,7 % der Theorie) 1-Desoxy-nojirimycinhydrochlorid (A) vom Schmelzpunkt 209-210 °C unter Zersetzung.

Aus dem Hydrochlorid wird in üblicher Weise die freie Base erhalten.

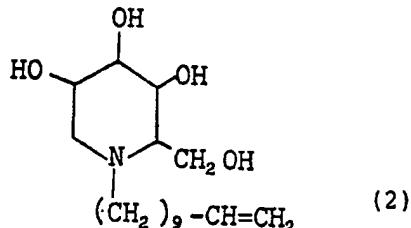
Le A 20 440

130064/0218

- 12 - 15-

3024901

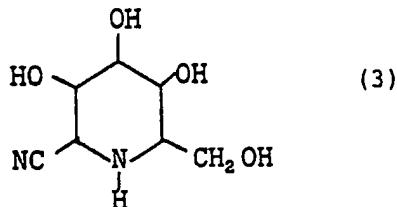
Beispiel 2



Zu 7,4 g 1-Desoxynojirimycin in 150 ml Methanol und
6,7 ml Eisessig gibt man 17 ml 10-Undecenol und 3 g
5 Natriumcyanborhydrid (NaCNBH_3). Man röhrt 2 Stunden
bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Reaktions-
gemisch auf eine mit stark saurem Ionenaustauscher
 $(\text{H}^{\oplus}\text{-Form})$ gefüllte Säule aufgetragen. Es wird zuerst
mit Methanol/Wasser=2:1, anschließend mit Ethanol /
10 6%-igem Ammoniak=2:1 eliminiert. Das ammoniakalische
Eluat wird eingeengt. Der Rückstand wird aus Wasser
kristallisiert. Ausbeute: 11,7 g N-Undecen-10-yl-
1-dexoxy-nojirimycin (2) vom Schmelzpunkt 144-146°C.

Beispiel 3

15



Zu 200 ml Wasser und 21,2 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ gibt man
17,5 g Nojirimycinbisulfitaddukt. Man röhrt eine
Stunde bei Raumtemperatur und saugt den Feststoff ab.
Das Filtrat versetzt man mit 12 ml flüssiger Blausäure
20 und läßt 1/2 Stunde röhren. Die Lösung wird erneut

Le A 20 440

130064/0218

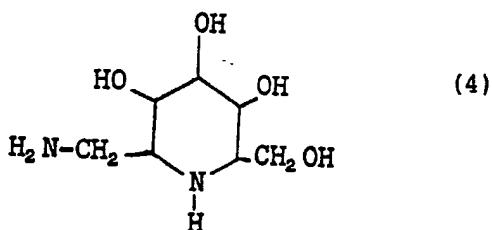
- 12 = 16 -

3024901

filtriert und am Rotationsverdampfer bis auf 20 ml eingeengt. Man versetzt zunächst mit 20 ml Methanol, wobei das gewünschte Produkt auszukristallisieren beginnt, und vervollständigt die Kristallisation durch
5 Zugabe von 100 ml Ethanol. Der Niederschlag wird abgesaugt.

Ausbeute : 12,0 g 1-Cyano-1-desoxynojirimycin (3) vom Schmelzpunkt 152-153°C. Nach Umkristallisation aus Methanol und wenig Wasser schmilzt die Substanz bei
10 155-156°C.

Beispiel 4



5 g 1-Cyano-1-desoxynojirimycin (Beispiel 3) werden in 100 ml Wasser mit 10 g Raney-Nickel als Katalysator
15 eine Stunde bei 3,5 Atmosphären H₂-Druck in einer Schüttelbirne hydriert. Dann wird vom Katalysator abgesaugt und die Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in wenig siedendem Methanol aufgenommen, die Lösung wird filtriert und erneut zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird aus ca. 15 ml Methanol umkristallisiert.
20

Le A 20 440

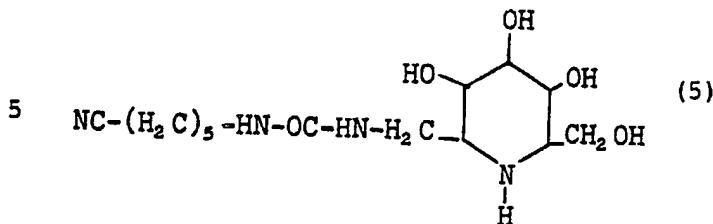
130064/0218

- 14 - 17 -

3024901

Ausbeute: 3,4 g 1-Aminomethyl-1-desoxynojirimycin (4)
vom Schmelzpunkt 148-150°C. Nach erneuter Kristallisa-
tion aus Methanol steigt der Schmelzpunkt auf 154-155°C.

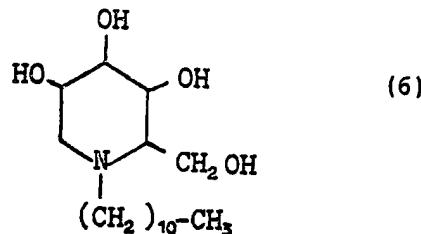
Beispiel 5



Zu 6,42 g 1-Aminomethyl-1-desoxynojirimycin in 100 ml
Methanol und 20 ml Wasser tropft man bei -75°C
5,06 ml 6-Isocyanatohexansäurenitril zu. Es wird eine
halbe Stunde bei -75°C gerührt. Dann lässt man lang-
10 sam auf Raumtemperatur erwärmen (3 Stunden). Die
Reaktionslösung wird eingeengt und der Rückstand aus
Methanol kristallisiert.

Ausbeute : 4,8 g 1-(N'-5-Cyano-pentylureidomethyl)-1-
desoxynojirimycin (5) vom Schmelzpunkt 160-165°C.

15 Beispiel 6

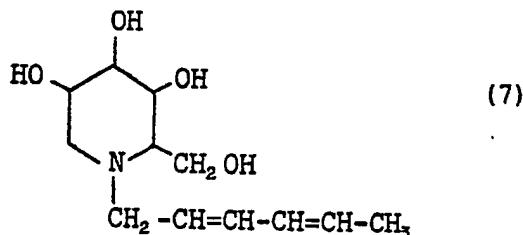


Die Herstellung erfolgt in Analogie zu Beispiel 2.
Schmelzpunkt : 162 °C.

Le A 20 440

130064/0218

Beispiel 7



Zu 0,8 Mol Desoxynojirimycin und 1,12 Mol Kaliumcarbonat
in 1,3 l Dimethylformamid gibt man unter Rühren bei

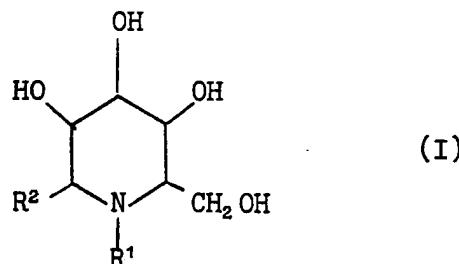
- 5 Raumtemperatur 1,12 Mol Sorbylbromid. Dabei steigt die Temperatur auf 40°C. Man lässt 2,5 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren, saugt die ausgefallenen Salze ab, nimmt das Filtrat in 2000 ml Wasser auf und extrahiert es zweimal mit je 500 ml Ether. Die Dimethylformamid/Wasser-Phase wird im Vakuum eingeengt, der Rückstand mit 1,4 l Aceton verröhrt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Dieser wird dann mit 1,5 l Ethanol ausgekocht und die restlichen Salze werden abfiltriert. Das Endprodukt kristallisiert aus,
- 10 15 wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert (14 ml Wasser auf 10 g Produkt). Man erhält in 30%-iger Ausbeute N-(Hexa-2,4-dienyl)-1-desoxynojirimycin (7) vom Schmelzpunkt 172-173°C.

- 20 In analoger Weise und entsprechend den angegebenen Verfahrensweisen werden die Verbindungen der Formel (I) der nachfolgenden Tabelle 1 erhalten:

- 18 - 19 -

3024901

T a b e l l e 1



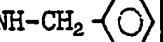
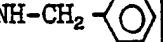
Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	Physikalische Konstante
8	-CH ₂ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	H	Fp:111-13°C
9	-CH ₂ -	H	Fp:183-84°C
10	-CH ₂ -	H	Fp:174-75°C
11	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH	H	m/e=206,176
12	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	H	m/e=189,146
13	-CH ₂ -COOH	H	Fp:187-88°C
14	-CH ₂ -	H	Rf-Wert=0,85*
15	-CH ₂ -	H	Rf-Wert=0,7*
16	-CH ₂ -	H	Fp:280-81°C
17	-CH ₂ -CH ₂ -	H	Fp:179-81°C
18	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	H	Fp:112-13°C
19	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	H	Fp:115-17°C
20	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	H	Fp:105-07°C

Le A 20 440

130064/0218

- 20 -

3024901

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Physikalische Konstante
21	-(CH ₂) ₉ -CH ₃	H	Fp:151°C
22	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	H	Fp:164°C
23	-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃	H	Fp:105-07°C
24	-(CH ₂) ₄ -CH ₂ OH	H	Fp:86-87°C
25	-CH ₂ 	H	Fp:138-40°C
26	-CH ₂ 	H	Fp:142-44°C
27	-CH ₂ 	H	Fp:160-62°C
28	-CH ₂ 	H	Fp:153-55°C
29	-CH ₂ 	H	Fp:134-36°C
30	-CH ₂ 	H	Fp:240-45°C
31	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ 	H	Fp:125-27°C
32	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	Fp:131-32°C
33	-CH ₂ -C≡CH	H	Fp:160°C
34	-CH ₂ 	H	Fp:130-32°C
35	-CH ₂ 	H	Fp:144-46°C
36	-CH ₂ 	H	Fp:168-70°C
37	-CH ₃	-CN	m/e:171,157,144
38	H	-COOH	Fp:267-70°C
39	H	-COOC ₂ H ₅	Oel
40	-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	m/e=218,200,176
41	H	-CONH ₂	Fp:175-76°C
42	H	-CO-NH-CH ₂ 	Fp:221-22°C
43	-CH ₃	-CO-NH-CH ₂ 	Fp:229-30°C
44	H	-CH ₂ -NH-CO-CH ₃	Fp:168-71°C

Le A 20 440

130064/0218

- 21 -

3024901

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Physikalische Konstante
45	-CH ₃	-CH ₂ -NH-CO-CH ₃	m/e:176,158
46	H	-CH ₂ -NH-CO- 	Fp:216°C
47	-CH ₃	-CH ₂ -NH-CO- 	Fp:135-36°C
48	H	-CH ₂ NH-SO ₂ -  -CH ₃	Fp:173-75°C
49	-CH ₃	-CH ₂ NH-SO ₂ -  -CH ₃	Fp:218-19°C
50	H	-CH ₂ NH-CO-NH- 	Fp:161-62°C
51	H	-CH ₂ OH	m/e:162
52	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	Rf-Wert:0,57*
53	-CH ₂ CH ₂ -SCH ₃	H	m/e:220,206,176
54	-CH ₂ CH ₂ -SC ₂ H ₅	H	m/e:220,176
55	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	m/e:234,176
56	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-CH ₂ -NH-COCH ₃	m/e:329,288
57	H	-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₈ CH ₃	Rf-Wert:0,52*
58	-CH ₂ CH ₂ -O- 	H	Fp:140°C
59	-(CH ₂) ₅ -O- 	H	Fp:138-39°C
60	-(CH ₂) ₄ -O- 	H	Fp:110°C
61	-CH ₂ CH ₂ -O-  CH ₃ CH ₃ CH ₃	H	Fp:155-56°C
62	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-  CH ₃	H	Fp:128°C
63	-CH ₂ CH ₂ -O-  -Cl	H	Fp:175-76°C
64	-(CH ₂) ₄ -O- 	H	Fp:152°C
65	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O- 	H	Fp:120°C(xH ₂ O)
66	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-  -CH ₃	H	Fp:163-66°C
67	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-  COOC ₂ H ₅	H	Harz

Le A 20 440

130064/0218

- 12 - 22 -

3024901

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Physikalische Konstante
68	-CH ₂ CH ₂ -O-  -OCH ₃	H	Fp: 175-78°C
69	-CH ₂ CH ₂ -O-  -Cl	H	Fp: 156-57°C
70	-CH ₂ CH ₂ -O-  -CN	H	Fp: 125°C
71	-CH ₂ CH ₂ -O-  -CH ₃	H	Fp: 132-34°C
72	-CH ₂ CH ₂ -S- 	H	Fp: 121-23°C
73	-CH ₂ CH ₂ -S-  -CH ₃	H	Fp: 126-27°C
74	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  -CH ₃	H	Fp: 106°C
75	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  -Cl	H	Fp: 93-95°C
76	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  C(CH ₃) ₃	H	Fp: 138-40°C
77	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  CH ₃	H	Fp: ≥83°C
78	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-  -O-	H	Fp: 165-69°C
79	-CH ₂ -(CH=CH) ₂ -C ₂ H ₅	H	Fp: 135-37°C
80	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	H	Fp: 120-23°C
81	-CH ₂ -CH=CH C(CH ₃) ₂ -CH ₂ C ₄ H ₉ -t	H	Fp: 112-18°C

* Rf-Werte bestimmt auf DC-Fertigplatten der Firma
Merck, Kieselgel 60; Fließmittel: Essigester/Metha-
nol/H₂O/25 %ige währ. Ammoniak = 100/60/40/2
(Volumenteile). - Zum Vergleich: Rf-Wert von 1-Des-
oxynojirimycin (A) = 0,3.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

15 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

20 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum,

Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

5 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

10 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist.

20 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-

3024901

- 25 -

stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Steckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.
5 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluoil, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, 10 15 Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

20 Z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Säge-

mehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysaten; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polivinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-, Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkraubekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist. Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden,

Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulat angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen,
5 Streuen.
10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Anwendung wird vorzugsweise vor dem Auflaufen der Pflanzen, also im pre-emergence-Verfahren, vorgenommen.
15 Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die
20 Aufwandmengen zwischen 0,1 und 50 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 1 und 40 kg/ha.

Verwendungsbeispiele

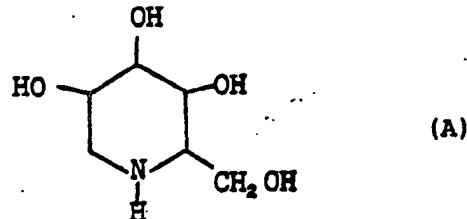
Pre-emergence-Test:

In Schalen, die mit Vermiculite gefüllt sind, werden Samen von Lepidium (LEPSA), Echinochloa (ECHCG),
5 Stellaria (STEME), Portulaca (POROL) und Poa (POAAN) ausgelegt. Die Schalen werden dann mit einer Hoagland-Nährösung gegossen, der die erfindungsgemäßen Wirkstoffe und die bekannte Verbindung (A) in bestimmten Mengen zugesetzt sind. Nach 2 Wochen wird der
10 Schädigungsgrad der Pflanzen im Vergleich zu den unbehandelten Pflanzen bonitiert. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle);
100 % = totale Vernichtung;
H = Hemmung.

15 Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervor.

Als Vergleichsmittel dient die bekannte Verbindung (A) der Formel:



20 2-Hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidin (=1-Desoxy-nojirimycin).

Le A 20.440

130064/0218

3024901

- 28 -
- 29 -

Tabelle 2
Pre-emergence-Test / Gewächshaus

Wirkstoffe (vgl. Herstel- lungsalopichte)	Aufwand- menge kg/ha	% Abtötung				Poa
		Lepidium	Echinochloa	Stellaria	Portulaca	
(A) (bekannt)	40	100	0	0	30/H	30/H
(1)	40	100	70	40	100	100
(2)	40	100	85	80	100	95
(5)	40	85	0	20/H	20/H	50/H
(6)	40	85	40/H	80	40/H	20/H
(7)	40	80	40/H	0	0	80

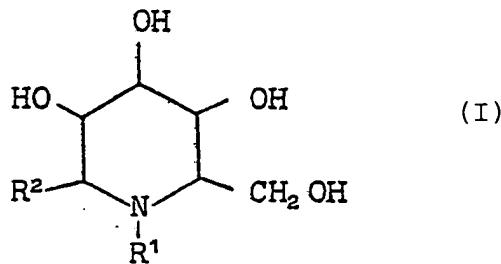
Le A 20 440

1300064/0210

English translation of DE 3024901

Claims

1) Herbicides, characterized in that they contain at least one 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivative of the general formula



10

in which

15 R¹ represents alkyl with more than 4 carbon atoms, alkenyl, alkadienyl, alkynyl, hydroxyalkyl and the -X-R³ grouping, wherein

20

X represents alkylene or alkenylene and

25

R³ represents optionally substituted aryl, optionally substituted aryloxy, optionally substituted arylmercapto, optionally substituted pyridyl, alkoxy, alkoxy-alkoxy, alkylthio, amino, hydroxycarbonyl, optionally substituted cycloalkyl and optionally substituted cycloalkenyl,

30

R¹ also represents hydrogen or alkyl with 1 to 4 carbon atoms if R² represents a residue other than hydrogen,

R² represents hydrogen, cyano, hydroxy, hydroxymethyl, hydroxysulphonyl, aminomethyl,

alkylaminomethyl, hydroxycarbonyl, alkoxy carbonyl and the $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^4$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^5$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^5$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}(\text{S})-\text{NH}-\text{R}^5$ and $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{OR}^5$ groupings, wherein

5

R^4 represents hydrogen, alkyl or optionally substituted aralkyl and

10 R^5 represents alkyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl, cyanalkyl, aminoalkyl or halogenalkyl.

15 2) Method of weed control, characterized in that 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivatives according to formula (I) in claim 1 are allowed to act on the weeds or their habitat.

20 3) Use of 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivatives according to formula (I) in claim 1 for weed control.

25 4) Process for the preparation of herbicides, characterized in that 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivatives according to formula (I) in claim 1 are mixed with extenders and/or surfactants.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen-Bayerwerk

Central Division

Patents Trademarks and Licences

Bi-Klu/c

IIa

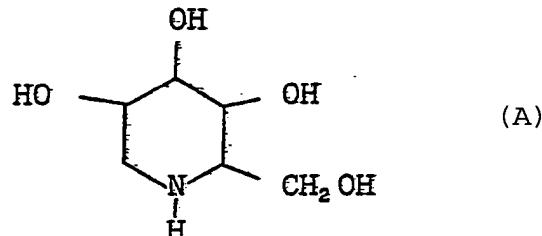
5

Herbicides based on piperidine derivatives

10 The present invention relates to the use of widely known
1- and/or 6-substituted 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-
piperidine derivatives (=N- and/or 1-substituted
1-deoxynojirimycin derivatives) as herbicides.

15 It has already become known that pharmacologically active
2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine (=1-
deoxynojirimycin) of the formula

20

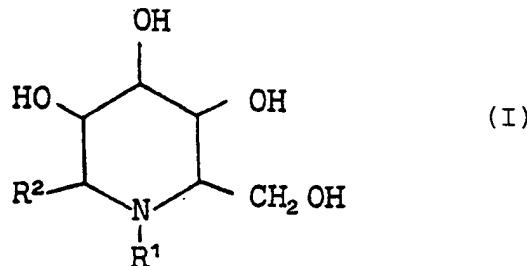


(cf. DE-OS 26 56 602) also has a herbicidal effect (cf.
published JP patent application no. 55-7224). However,
25 1-deoxynojirimycin is only a relatively weak herbicide
which displays no satisfactory effect in particular
against certain important weeds.

In addition, it is known that certain further 3,4,5-
30 trihydroxy-piperidine derivatives can be used as
medicinal products (cf. DE-OS 27 58 025; published EP
patent application no. 0 000 947). However, no herbicidal
effectiveness of these compounds is described.

It has now been found that 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivatives of the general formula

5



in which

10 R^1 represents alkyl with more than 4 carbon atoms, alkenyl, alkadienyl, alkynyl, hydroxyalkyl and the $-X-R^3$ grouping, wherein

15 X represents alkylene or alkenylene and

18 R^3 represents optionally substituted aryl, optionally substituted aryloxy, optionally substituted arylmercapto, optionally substituted pyridyl, alkoxy, alkoxy-alkoxy, alkylthio, amino, hydroxycarbonyl, optionally substituted cycloalkyl and optionally substituted cycloalkenyl,

25 R^1 also represents hydrogen or alkyl with 1 to 4 carbon atoms if R^2 represents a residue other than hydrogen,

30 R^2 represents hydrogen, cyano, hydroxy, hydroxymethyl, hydroxysulphonyl, aminomethyl, alkylaminomethyl, hydroxycarbonyl, alkoxycarbonyl and the $-CO-NH-R^4$, $-CH_2-NH-CO-R^5$, $-CH_2-NH-SO_2-R^5$, $-CH_2-NH-CO(S)-NH-R^5$ and $-CH_2-NH-CO-OR^5$ groupings, wherein

R^4 represents hydrogen, alkyl or optionally substituted aralkyl, and

5 R^5 represents alkyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl, cyanalkyl, aminoalkyl or halogenalkyl,

have good herbicidal properties.

10 The compounds of formula (I) can optionally be present as geometric and/or optical isomers. The present invention covers both the individual isomers and the isomer mixtures.

15 Surprisingly, the 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivatives of formula (I) which can be used according to the invention display a considerably greater herbicidal effect than the 1-deoxynojirimycin known from the state of the art which is the closest compound in
20 terms of chemistry and effect. The use according to the invention of the substances of formula (I) thus represents an enrichment of the art.

The 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine derivatives which can be used according to the invention are generally defined by formula (I). In this formula, \underline{R}^1 preferably represents straight-chain or branched alkyl with 5 to 18 carbon atoms, alkenyl with 2 to 12 carbon atoms, alkadienyl with 4 to 8 carbon atoms, alkinyl with
30 2 to 6 carbon atoms, hydroxyalkyl with 1 to 6 carbon atoms and 1 to 3 hydroxy groups, and the $-X-R^3$ grouping. In addition, \underline{R}^1 also preferably represents hydrogen or alkyl with 1 to 4 carbon atoms if R^2 represents a residue other than hydrogen.

X preferably represents a straight-chain or branched alkylene chain with 1 to 12 carbon atoms or a straight-chain or branched alkenylene chain with 2 to 12 carbon
5 atoms.

R³ preferably represents optionally substituted aryl, aryloxy and arylmercapto with in each case 6 to 10 carbon atoms, wherein the following may be preferably named as
10 substituents: halogen, alkyl with 1 to 4 carbon atoms, halogenalkyl with 1 to 2 carbon atoms and 1 to 5 identical or different halogen atoms, alkoxy, alkylthio and alkylsulphonyl with 1 to 4 carbon atoms each, hydroxy, cyano, nitro, amino, alkylamino, dialkylamino and
15 alkylcarbonylamino with in each case 1 to 2 carbon atoms per alkyl residue, hydroxycarbonyl (-COOH), alkoxycarbonyl with 1 to 4 carbon atoms in the alkyl residue, and phenoxy, benzyl and phenyl optionally substituted by halogen.

20 Furthermore, R³ preferably represents pyridyl optionally substituted by halogen and alkyl with 1 to 2 carbon atoms, alkoxy, alkoxy-alkoxy and alkylthio with 1 to 4 carbon atoms per alkyl part, amino, hydroxycarbonyl,
25 alkoxycarbonyl with 1 to 4 carbon atoms in the alkyl part, and cycloalkyl optionally substituted by alkyl with 1 to 4 carbon atoms and cycloalkenyl with in each case 5 to 7 carbon atoms.

30 R² preferably represents hydrogen, cyano, hydroxy, hydroxymethyl, hydroxysulphonyl, hydroxycarbonyl, aminomethyl, alkylaminomethyl with 1 to 4 carbon atoms in the alkyl part, alkoxycarbonyl with 1 to 4 carbon atoms,

and the -CO-NH-R^4 , $\text{-CH}_2\text{-NH-CO-R}^5$, $\text{-CH}_2\text{-NH-SO}_2\text{-R}^5$, $\text{-CH}_2\text{-NH-CO(S)-NH-R}^5$ and $\text{-CH}_2\text{-NH-CO-OR}^5$ groupings.

R^4 preferably represents hydrogen, alkyl with 1 to 4
5 carbon atoms, and optionally substituted aralkyl with 6 to 10 carbon atoms in the aryl part and 1 to 4 carbon atoms in the alkyl part, wherein the substituents already named above in the definition of the residue R^3 preferably come into consideration as aryl substituents.

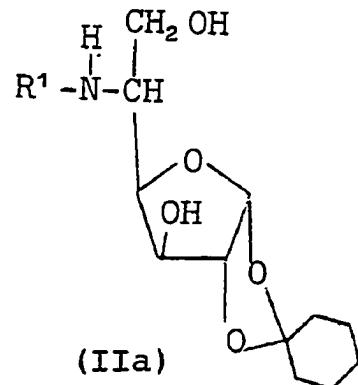
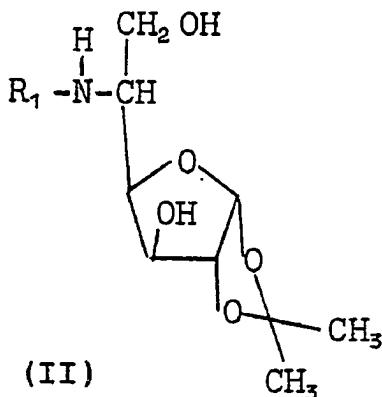
10

R^5 preferably represents alkyl with 1 to 12 carbon atoms, cyanalkyl and aminoalkyl with 1 to 12 carbon atoms per alkyl part, halogenalkyl with 1 to 4 carbon atoms and 1 to 5 identical or different halogen atoms, and optionally substituted aryl and aralkyl with in each case 6 to 10 carbon atoms in the aryl part and 1 to 4 carbon atoms in the alkyl part, wherein the substituents already named above in the definition of the residue R^3 preferably come into consideration as substituents.

15

By halogen is preferably meant in each case chlorine and fluorine.

Some of the active ingredients to be used according to
25 the invention are known (cf. EP 0 000 947), some are the subject of separate earlier patent applications (cf. German patent applications P 29 25 943.6 and P 30 07 078.1). The compounds of formula (I) can be prepared using the processes given there. Thus, compounds of
30 formula (I) with $\text{R}^2 = \text{OH}$ are obtained by removing the isopropylidene or cyclohexylidene protective groups from compounds of formula (II) or (IIa)



in which R¹ has the meaning given above,

by careful acid hydrolysis, wherein it is possibly
5 expedient to collect the compounds of formula (I), formed
by ring extension, with R² = OH in the form of adducts of
sulphuric acid or hydrogen cyanide (R² = -OSO₂H or CN).
The compounds of formula (I) with R² = OH are released
from the bisulphite addition products (i.e. acid
10 sulphuric acid esters) by treatment with bases,
preferably alkaline earth hydroxides such as Ca(OH)₂ or
Sr(OH)₂, but in particular Ba(OH)₂. The compounds of
formula (I) with R²=H are obtained from the compounds of
formula (I) with R²=OH by reaction with hydrogen donor
15 reducing agents, such as for example NaBH₄.

Certain compounds of formula (I) can also be obtained if
the compounds of formula (I) with R²=OH are converted to
compounds of formula (I) with R²=CN in a manner known per
20 se with hydrogen cyanide and compounds with R² = -CH₂NH₂
are optionally prepared from these by catalytic
hydrogenation of the nitrile group, and the amino group
is optionally acylated, sulphonylated, alkylated, or
derivatized with chloroformic acid esters, isocyanates or
mustard oils in a manner known per se to form compounds
25 in which R² = -CH₂-NH-CO-R⁵ or is alkylamino.

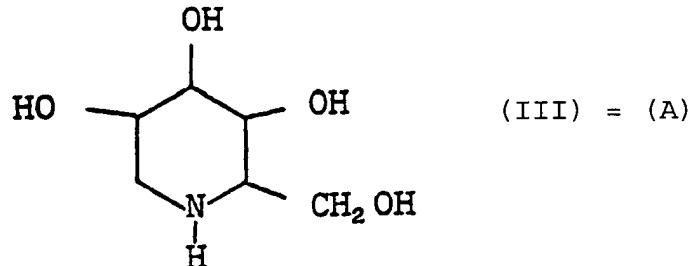
The compounds of formula (I) in which $R^2 = -COOH$ are obtained by hydrolyzing compounds of formula (I) with $R^2 = -CN$ in a manner known per se. Compounds of formula (I)

5 with $R^2 = -COO$ alkyl can be obtained from the thus obtained carboxylic acids in a manner known per se by reaction with corresponding alcohols, compounds of formula (I) with $R^2 = -CONHR^4$ by aminolysis of the esters with amines of the general formula R^4-NH_2 .

10

N-substituted compounds of formula (I) with $R^2 = H$ are also obtained if the compound of formula (III), i.e.

15 1-deoxynojirimycin,



20 is reacted either with aldehydes of the formula



in which

25

R^1 has the meaning given above,

in the presence of a hydrogen donor reducing agent, or

30 in the usual manner with reactive alkylating agents of the formula



in which

R¹ has the meaning given above and

5 Z represents halogen or the -OSO₃ group.

Instead of the compounds of formula (V), other reactive alkylating agents, such as e.g. ethylene oxide, can also be used.

10

Further details of the different procedures can be found in published EP patent application no. 0 000 947 and also in the following preparation examples.

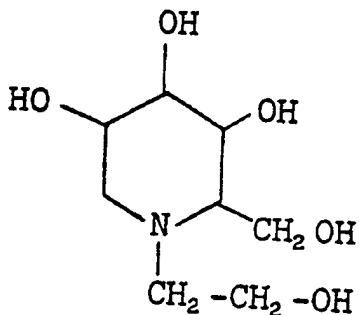
15 The starting products of formulae (II), (IIa), (III), (IV) and (V) are generally known compounds of organic chemistry, or they and their preparation are described in EP patent application no. 0 000 947.

20

Preparation examples:

Example 1

5



(1)

10

15

20

25

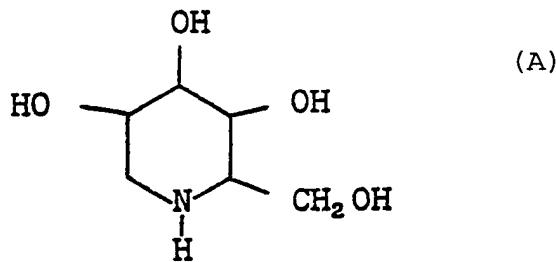
30

90.0 g of 1-deoxynojirimycin (A) was dissolved in 450 ml of H₂O and saturated with CO₂ at 5°C. The mixture was stirred at 20°C for 20 hours, then cooled to 5°C and saturated with CO₂ again. 27.97 g of ethylene oxide was weighed out in liquid form and added all at once. The reaction mixture was stirred at 5°C to 10°C for 30 minutes, then heated to 50°C within 30 minutes and stirred at 50°C for 6 hours. The mixture was worked up after a further 20 hours of stirring at 20°C. The reaction mixture was concentrated on the rotary evaporator, the residue was brought to the boil with 2-methoxyethanol and clarified with activated carbon. The product was left to crystallize out at 20°C. Extraction by suction, with 2-methoxyethanol, followed, then rewashing with ethanol and drying. The thus-obtained 84.2 g of N-(β-hydroxyethyl)-1-deoxynojirimycin with a melting point of 144-145.5°C was recrystallized from 90% ethanol. Yield of N-(β-hydroxyethyl)-1-deoxynojirimycin (1): 78.3 g with a melting point of 147-149°C.

The compound (1) can also be called 1-(β-hydroxyethyl)-2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine.

Preparation of the starting product

5



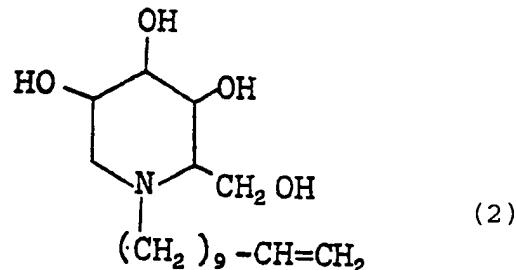
A solution of 2 g of 5-amino-5-deoxy-1,2-isopropylidene-
10 α-D-glucofuranose in 8 ml of 2 N hydrochloric acid is
stirred for 24 hours. The mixture is diluted with 5 ml of
water and, after addition of 0.69 g of triethylamine and
0.3 g of Raney nickel, hydrogenated at 3.5 bar for 5
hours. It is filtered out of the catalyst, concentrated
15 in a vacuum and concentrated twice more in each case
after addition of a little ethanol, wherein
crystallization occurs. The crystals are stirred with
ethanol, extracted by suction and washed thoroughly with
ethanol. 1.45 g (79.7% of theory) of 1-deoxynojirimycin
20 hydrochloride (A) with a melting point of 209-210°C is
obtained accompanied by decomposition.

The free base is obtained in the usual manner from the
hydrochloride.

25

Example 2

30



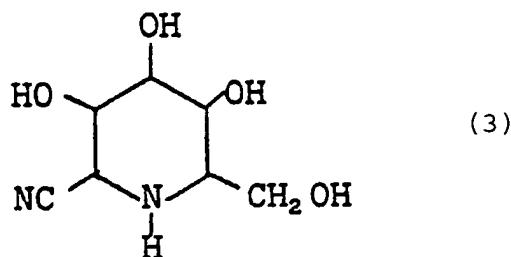
17 ml of 10-undecenol and 3 g of sodium cyanoborohydride
(NaCNBH₃) are added to 7.4 g of 1-deoxynojirimycin in 150

ml of methanol and 6.7 ml of glacial acetic acid. The mixture is stirred at room temperature for 2 hours. The reaction mixture is then deposited on a column filled with strongly acidic ion exchanger (H^+ form). Elimination
5 follows, first with methanol/water=2:1, then with ethanol/6% ammonia=2:1. The ammoniacal eluate is concentrated. The remainder is crystallized from water. Yield: 11.7 g of N-undecen-10-yl-1-deoxynojirimycin (2) with a melting point of 144-146°C.

10

Example 3

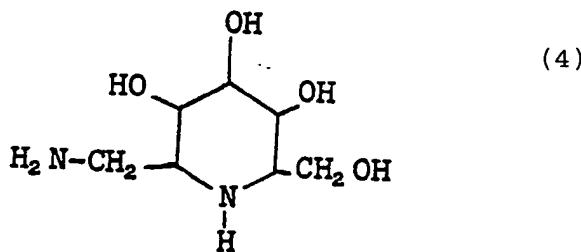
15



17.5 g of nojirimycin bisulphite adduct is added to 200 ml of water and 21.2 g of $Ba(OH)_2 \times H_2O$. The mixture is
20 stirred at room temperature for one hour and the solid matter is extracted by suction. 12 ml of liquid hydrogen cyanide is added to the filtrate and the mixture stirred for 1/2 hour. The solution is filtered again and concentrated to 20 ml on the rotary evaporator. 20 ml of
25 methanol is added next, wherein the desired product starts to crystallize out, and the crystallization is completed by adding 100 ml of ethanol. The precipitate is extracted by suction.
30 Yield: 12.0 g of 1-cyano-1-deoxynojirimycin (3) with a melting point of 152-153°C. After recrystallization from methanol and a little water, the substance melts at 155-156°C.

Example 4

5

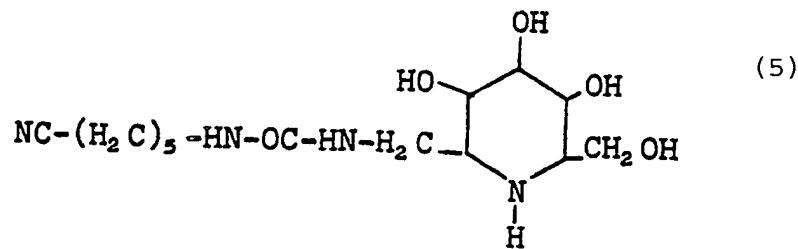


5 g of 1-cyano-1-deoxynojirimycin (example 3) is hydrogenated in 100 ml of water with 10 g of Raney nickel as catalyst for one hour at 3.5 atmospheres H₂ pressure in a vibrating pear-shaped flask. Extraction from the catalyst by suction then follows and the solution is dried on the rotary evaporator. The residue is taken up in a little boiling methanol, the solution is filtered and dried again. The residue is recrystallized from approx. 15 ml of methanol.

Yield: 3.4 g of 1-aminomethyl-1-deoxynojirimycin (4) with a melting point of 148-150°C. After renewed crystallizing from methanol, the melting point increases to 154-155°C.

Example 5

25



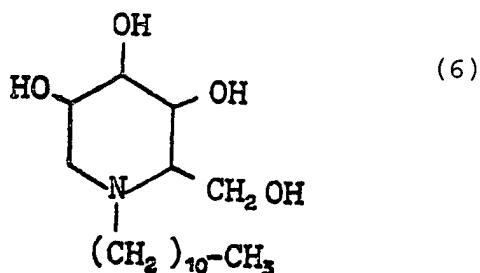
5.06 ml of 6-isocyanato-hexanoic acid nitrile is added dropwise at -75°C to 6.42 g of 1-aminomethyl-1-deoxynojirimycin in 100 ml of methanol and 20 ml of water. The mixture is stirred at -75°C for half an hour and then heated slowly to room temperature (3 hours). The reaction

solution is concentrated and the remainder crystallized from methanol.

Yield: 4.8 g of 1-(N'-5-cyanopentylureidomethyl)-1-deoxynojirimycin (5) with a melting point of 160-165°C.

Example 6

10

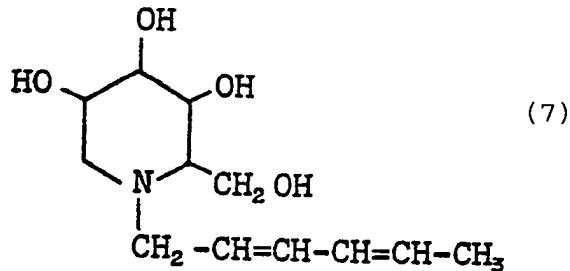


The preparation is analogous to example 2. Melting point:

15 162°C.

Example 7

20



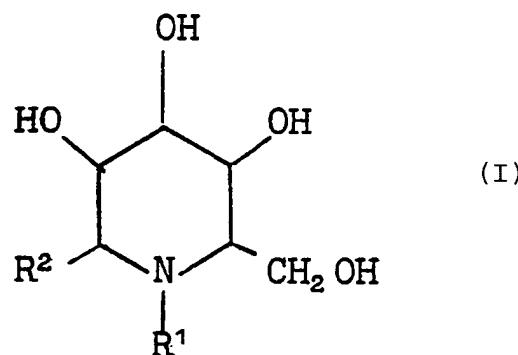
1.12 mol of sorbyl bromide is added to 0.8 mol of deoxynojirimycin and 1.12 mol of potassium carbonate in 1.3 l of dimethylformamide at room temperature accompanied by stirring. The temperature increases to 40°C. Stirring continues for 2.5 hours at room temperature, the precipitated salts are extracted by suction, the filtrate is taken up in 2000 ml of water and extracted twice with 500 ml of ether each time. The dimethylformamide/water phase is concentrated in a vacuum, the residue is stirred with 1.4 l of acetone and the precipitated solid matter is extracted by suction. This

is then boiled out with 1.5 l of ethanol and the remaining salts are filtered off. The end product crystallizes out, is extracted by suction and recrystallized from water (14 ml of water per 10 g of
5 product). A 30% yield of N-(hexa-2,4-dienyl)-1-deoxynojirimycin (7) with a melting point of 172-173°C is obtained.

The compounds of formula (I) of table 1 below are
10 obtained in an analogous manner and according to the given procedures:

Table 1

5



10

Example no.	R ¹	R ²	Physical constant
8	-CH ₂ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	H	mp: 111-13 °C
9	-CH ₂ -	H	mp: 183-84 °C
10	-CH ₂ -	H	mp: 174-75 °C
11	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH	H	m/e=206, 176
12	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	H	m/e=189, 146
13	-CH ₂ -COOH	H	mp: 187-88 °C
14	-CH ₂ -	H	Rf value=0.85*
15	-CH ₂ -	H	Rf value=0.7*
16	-CH ₂ -	H	mp: 280-81 °C
17	-CH ₂ -CH ₂ -	H	mp: 179-81 °C
18	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	H	mp: 112-13 °C
19	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	H	mp: 115-17 °C
20	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	H	mp: 105-07 °C

15

Example no.	R ¹	R ²	Physical constant
21	- (CH ₂) ₉ -CH ₃	H	mp: 151 °C
22	- (CH ₂) ₁₁ -CH ₃	H	mp: 164 °C
23	- (CH ₂) ₁₃ -CH ₃	H	mp: 105-07 °C
24	- (CH ₂) ₄ -CH ₂ OH	H	mp: 86-87 °C
25	-CH ₂	H	mp: 138-40 °C
26	-CH ₂	H	mp: 142-44 °C
27	-CH ₂	H	mp: 160-62 °C
28	-CH ₂	H	mp: 153-55 °C
29	-CH ₂	H	mp: 134-36 °C
30	-CH ₂	H	mp: 240-45 °C
31	-CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	mp: 125-27 °C
32	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	mp: 131-32 °C
33	-CH ₂ -C≡CH	H	mp: 160 °C
34	-CH ₂	H	mp: 130-32 °C
35	-CH ₂	H	mp: 144-46 °C
36	-CH ₂	H	mp: 168-70 °C
37	-CH ₃	-CN	m/e: 171, 157, 144
38	H	-COOH	mp: 267-70 °C
39	H	-COOC ₂ H ₅	oil
40	-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	m/e=218, 200, 176
41	H	-CONH ₂	mp: 175-76 °C
42	H	-CO-NH-CH ₂	mp: 221-22 °C
43	-CH ₃	-CO-NH-CH ₂	mp: 229-30 °C
44	H	-CH ₂ -NH-CO-CH ₃	mp: 168-71 °C

Example no.	R ¹	R ²	Physical constant
45	-CH ₃	-CH ₂ -NH-CO-CH ₃	m/e: 176, 158
46	H	-CH ₂ -NH-CO- 	mp: 216 °C
47	-CH ₃	-CH ₂ -NH-CO- 	mp: 135-36 °C
48	H	-CH ₂ NH-SO ₂ -  -CH ₃	mp: 173-75 °C
49	-CH ₃	-CH ₂ NH-SO ₂ -  -CH ₃	mp: 218-19 °C
50	H	-CH ₂ NH-CO-NH- 	mp: 161-62 °C
51	H	-CH ₂ OH	m/e: 162
52	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	Rf value: 0.57*
53	-CH ₂ CH ₂ -SCH ₃	H	m/e: 220, 206, 176
54	-CH ₂ CH ₂ -SC ₂ H ₅	H	m/e: 220, 176
55	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	m/e: 234, 176
56	- (CH ₂) ₈ -CH ₃	-CH ₂ -NH-COCH ₃	m/e: 329, 288
57	H	-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₈ CH ₃	Rf value: 0.52*
58	-CH ₂ CH ₂ -O- 	H	mp: 140 °C
59	-(CH ₂) ₅ -O- 	H	mp: 138-39 °C
60	-(CH ₂) ₄ -O- 	H	mp: 110 °C
61	-CH ₂ CH ₂ -O-  CH ₃ CH ₃	H	mp: 155-56 °C
62	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-  CH ₃ CH ₃	H	mp: 128 °C
63	-CH ₂ CH ₂ -O-  -Cl	H	mp: 175-76 °C
64	-(CH ₂) ₄ -O- 	H	mp: 152 °C
65	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O- 	H	mp: 120 °C (xH ₂ O)
66	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-  -CH ₃	H	mp: 163-66 °C
67	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-  COOC ₂ H ₅	H	resin

Example no.	R ¹	R ²	Physical constant
68	-CH ₂ CH ₂ -O-  -OCH ₃	H	mp: 175-78°C
69	-CH ₂ CH ₂ -O-  -Cl	H	mp: 156-57°C
70	-CH ₂ CH ₂ -O-  -CN	H	mp: 125°C
71	-CH ₂ CH ₂ -O-  -CH ₃	H	mp: 132-34°C
72	-CH ₂ CH ₂ -S- 	H	mp: 121-23°C
73	-CH ₂ CH ₂ -S-  -CH ₃	H	mp: 126-27°C
74	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  -CH ₃	H	mp: 106°C
75	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  -Cl	H	mp: 93-95°C
76	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  C(CH ₃) ₃	H	mp: 138-40°C
77	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -S-  CH ₃	H	mp: ≥83°C
78	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-  - 	H	mp: 165-69°C
79	-CH ₂ - (CH=CH) ₂ -C ₂ H ₅	H	mp: 135-37°C
80	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	H	mp: 120-23°C
81	-CH ₂ -CH=CH C(CH ₃) ₂ -CH ₂ C ₄ H ₉ -t	H	mp: 112-18°C

* Rf values determined on Merck TLC plates, silica gel 60; mobile solvent: ethyl acetate/methanol/H₂O/25% aqueous ammonia = 100/60/40/2 (parts by volume). -For comparison: Rf value of 1-deoxynojirimycin (A) = 0.3.

The active ingredients according to the invention affect plant growth and can therefore be used as defoliants, desiccants, weedkillers, germination inhibitors and in particular as herbicides. By weed in the broadest sense 5 is meant any plants which grow where they are not wanted. Whether the substances according to the invention act as total or selective herbicides depends essentially on the quantity applied.

10 The active ingredients according to the invention can be used e.g. with the following plants:

Dicotyledonous weeds of the genera: sinapis, lepidium, galium, stellaria, matricaria, anthemis, galinsoga, 15 chenopodium, urtica, senecio, amaranthus, portulaca, xanthium, convolvulus, ipomoea, polygonum, sesbania, ambrosia, cirsium, carduus, sonchus, solanum, rorippa, rotala, lindernia, lamium, veronica, abutilon, emex, datura, viola, galeopsis, papaver, centaurea.

20 Monocotyledonous weeds of the genera: echinochloa, setaria, panicum, digitaria, phleum, poa, festuca, eleusine, brachiaria, lolium, bromus, avena, cyperus, sorghum, agropyron, cynodon, monochoria, fimbristylis, 25 sagittaria, eleocharis, scirpus, paspalum, ischaemum, sphenoclea, dactyloctenium, agrostis, alopecurus, apera.

30 Monocotyledonous crops of the genera: oryza, zea, triticum, hordeum, avena, secale, sorghum, panicum, saccharum, ananas, asparagus, allium.

However, the use of the active ingredients according to the invention is in no way limited to these genera, but also extends in the same manner to other plants.

The compounds are suitable, depending on the concentration, for total weed control e.g. on industrial and track installations and on roads and spaces with and without trees. The compounds can likewise be used for weed control in permanent crops e.g. forests, ornamental trees and shrubs, orchards, vineyards, citrus, nut, banana, coffee, tea, rubber, oil palm and cocoa plantations, berry fruit and hop fields and for selective weed control in annual crops.

The active ingredients according to the invention can be used for weed control as such or in their formulations also mixed with known herbicides, wherein a ready-made formulation or tank mixing is possible.

The active ingredients can be converted into the usual formulations, such as solutions, emulsions, suspensions, powders, foams, pastes, granules, active ingredient-impregnated natural and synthetic substances and micro-encapsulations in polymeric substances.

These formulations are prepared in a known manner, e.g. by mixing the active ingredients with extenders, thus liquid solvents and/or solid carriers, optionally using surfactants, thus emulsifiers and/or dispersants and/or foaming agents. Where water is used as extender, e.g. organic solvents can also be used as auxiliary solvents. Essentially coming into consideration as liquid solvents are: aromatics, such as xylene, toluene, or alkyl naphthalene, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic hydrocarbons, such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane or paraffins, e.g.

petroleum fractions, alcohols, such as butanol or glycol and also their ethers and esters, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents, such as
5 dimethylformamide and dimethyl sulphoxide, and water.

Coming into consideration as solid carriers are:

E.g. natural crushed rocks, such as kaolins, clays, talc,
10 chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth and synthetic crushed rocks, such as highly dispersed silicic acid, aluminium oxide and silicates; coming into consideration as solid carriers for granules are: e.g. crushed and fractionated natural
15 rocks such as calcite, marble, pumice, sepiolite, dolomite and also synthetic granules from inorganic and organic powders and also granules from organic material such as saw dust, coconut shells, corn cobs and tobacco stems; coming into consideration as emulsifiers and/or
20 foaming agents are: e.g. non-ionogenic and anionic emulsifiers, such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, e.g. alkyl aryl polyglycol ethers, alkyl sulphonates, alkyl sulphates, aryl sulphonates and also egg white hydrolysates; coming
25 into consideration as dispersants are: e.g. spent sulphite liquor lignin and methyl cellulose.

Adhesives such as carboxymethyl cellulose, natural and synthetic powdery, granular or latex-like polymers, such
30 as gum arabic, polvinyl alcohol, polyvinyl acetate, can be used in the formulations.

Colourants such as inorganic pigments, e.g. iron oxide, titanium oxide, ferrous cyan blue and organic colourants,

such as alizarin, azole, metal phthalocyanine colourants and micronutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc can be used.

5 The formulations generally contain between 0.1 and 95 percent by weight of active ingredient, preferably between 0.5 and 90%.

The active ingredients which can be used according the
10 invention can be used for weed control as such or in their formulations also mixed with known herbicides, wherein a ready-made formulation or tank mixing is possible. A mixing with other known active ingredients, such as fungicides, insecticides, acaricides, nematicides,
15 substances for protection against bird damage, growth promoters, plant nutrients and soil structure improvers is also possible.

The active ingredients can be applied as such, in the
20 form of their formulations or in the application forms prepared therefrom by further dilution, such as ready-for-use solutions, suspensions, emulsions, powders, pastes and granules. Application is in the usual manner, e.g. by pouring, spraying, misting, scattering.

25 The active ingredients according the invention can be applied both before and after the plants have sprouted. The application is preferably carried out before the plants have sprouted, thus in the pre-emergence process.
30 They can also be worked into the ground before sowing.

The quantity of active ingredient used can fluctuate within fairly large limits. It essentially depends on the type of desired effect. In general, the quantities used

are between 0.1 and 50 kg of active ingredient per ha,
preferably between 1 and 40 kg/ha.

Examples of use

Pre-emergence test:

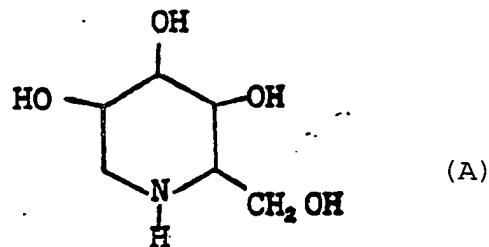
5 Seeds of lepidium (LEPSA), echinochloa (ECHCG), stellaria (STEME), portulaca (POROL) and poa (POAAN) are laid out in dishes which are filled with vermiculite. A Hoagland's nutrient solution to which the active ingredients according to the invention and the known compound (A) are
10 added in specific quantities is then poured into the dishes. After 2 weeks, the extent of damage to the plants compared with the untreated plants is classified. The classification is as follows:

15 0% = no effect (as untreated control);
100% = total eradication;
I = inhibition.

20 Active ingredients, quantities used and results can be seen in table 2 below.

The known compound (A) of the formula:

25



30 2-hydroxymethyl-3,4,5-trihydroxy-piperidine (=1-deoxynojirimycin) serves as comparison.

Table 2
Pre-emergence test / glasshouse

Active ingredients (cf. preparation examples)	Quantity used kg/ha	lepidium	echinochloa	stellaria	portulaca	poa	% eradicated
(A) (known)	40	100	0	0	0	30/I	30/I
(1)	40	100	70	40	100	100	100
(2)	40	100	85	80	100	95	
(5)	40	85	0	20/I	20/I	50/I	
(6)	40	85	40/I	80	40/I	20/I	
(7)	40	80	40/I	0	0	80	